




 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 Anmeldenummer: 84101587.8


 Anmeldetag: 16.02.84


 Int. Cl. 3: **C 07 D 213/30**, C 07 D 213/70,
 C 07 D 213/32, C 07 D 213/26,
 C 07 D 241/12, C 07 D 239/26,
 C 07 D 405/06, C 07 D 409/06,
 A 01 N 43/40, A 01 N 43/54,
 A 01 N 43/10
 // C07D213/50


 Priorität: 28.02.83 CH 1083/83
 02.12.83 CH 6463/83


 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.09.84
 Patentblatt 84/36


 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

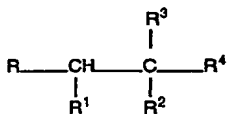

 Anmelder: **F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.**
 Aktiengesellschaft, CH-4002 Basel (CH)


 Erfinder: **Dorn, Franz, Dr., Bohnackerstrasse 5,**
 CH-8157 Dielsdorf (CH)


 Vertreter: **Lederer, Franz, Dr. et al, Patentanwälte Dr.**
Franz Lederer Dipl.-Ing. Reiner F. Meyer-Roxlau
 Lucile-Grahn-Strasse 22, D-8000 München 80 (DE)


 Pyridin-, Pyrazin- und Pyrimidinderivate und deren Verwendung als fungizide Wirkstoffe.


 Die Erfindung betrifft neue Pyridin-, Pyrazin- und Pyrimidinderivate der Formel



worin R, R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen, und ihre Säureadditionssalze, Verfahren zu deren Herstellung, fungizide Mittel, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten sowie die Verwendung solcher Verbindungen bzw. Mittel zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau. Die Erfindung betrifft ferner bei der Herstellung von Verbindungen der Formel I verwendbare Mittel.

ACTORUM AG

16. Feb. 1984

RAN 6103/26

7

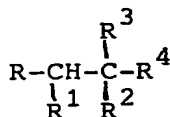
5

Pyridin-, Pyrazin- und Pyrimidinderivate und deren Ver-
wendung als fungizide Wirkstoffe

10

- 15 Die Erfindung betrifft heterocyclische Verbindungen,
und zwar Pyridin-, Pyrazin- und Pyrimidinderivate der
allgemeinen Formel

20



I

25

worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/
oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,
R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl,
C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy, C₃₋₆-
Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder
gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder
trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy
oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen

35

- und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
R² Hydroxy, Chlor oder Brom,
R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl
5 und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeuten,
10 und Säureadditionssalze dieser Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel I und deren Säureadditionssalze besitzen fungizide Eigenschaften und eignen sich als fungizide Wirkstoffe, insbesondere zur Verwendung in der
15 Landwirtschaft und im Gartenbau.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I und ihrer Säureadditionssalze, Verbindungen der Formel I und Säureaddi-
20 tionssalze davon als fungizide Wirkstoffe, fungizide Mittel, die Verbindungen der Formel I oder Säureadditionssalze davon als Wirkstoffe enthalten, sowie die Verwendung solcher Verbindungen, Säureadditionssalze und Mittel zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

25 In der obigen Formel I umfasst der Ausdruck "Halogen" Fluor, Chlor, Brom und Jod. Die Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein, wobei dies auch für den Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyl-
30 teil der Alkoxy-, Arylalkyl-, Alkenyloxy-, Alkenylthio-, Alkinyloxy- und Alkinylthiogruppen gilt. Der Ausdruck "Aryl" an sich oder als Teil von "Aryloxy" oder "Arylthio" bedeutet vorzugsweise Phenyl, wobei aber auch heterocyclische Gruppen mit aromatischem Charakter, wie Pyridyl, Furyl und
35 Thienyl, in Betracht kommen. In di- oder trisubstituiertem Phenyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenylthio, Alkinylthio, Arylalkyl, Aryloxy oder Arylthio können die Substituenten gleich oder verschieden sein.

Im allgemeinen ist die Alkenylgruppe vorzugsweise Allyl und die Alkinylgruppe vorzugsweise Propargyl.

- Unabhängig voneinander bedeuten R vorzugsweise Mono-,
 5 Di- oder Trihalophenyl, insbesondere 2,4-Dichlorphenyl;
 R^1 vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Al-
 kinyl, Alkenylthio, Alkinylthio, Arylalkyl oder Arylthio,
 insbesondere gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Alkinyl
 oder Arylthio, wie diese Reste oben näher definiert sind;
 10 R^3 vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl; und R^4 vorzugs-
 weise 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind:

- 15 α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol,
 α -[2,4-Dichlor- α -(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridyl-
 methanol,
 α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol
 und
 20 α -(2,4-Dichlor- α -phenylthio-benzyl)-3-pyridylmethanol.

Weitere Vertreter von Verbindungen der Formel I sind:

- α -[2,4-Dichlor- α -phenoxy-benzyl]- α -methyl-3-pyridyl-
 25 methanol,
 α -[α -Allyloxy-2,4-dichlorbenzyl]- α -methyl-3-pyridyl-
 methanol,
 α -[2,4-Dichlor- α -propargyloxy-benzyl]- α -methyl-3-
 pyridylmethanol,
 30 α -[α -Allyloxy-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethanol,
 α -[α -Allyloxy-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethyl-
 chlorid,
 α -[α -Allylthio-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethanol
 und

35

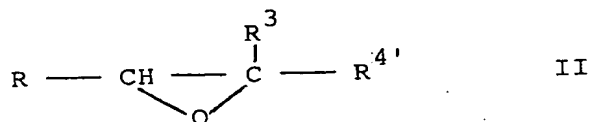
α -[α -Allyloxy-2,4-dichlorbenzyl]- α -methyl-2-pyrazinyl-methanol.

Das Vorhandensein von mindestens zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in den Verbindungen der Formel I hat zur Folge, dass die Verbindungen in isomeren Formen auftreten können, welche in enantiomerer oder diastereomerer Beziehung zueinander stehen. Durch das Vorliegen einer allfälligen aliphatischen C=C-Doppelbindung kann auch geometrische Isomerie auftreten. Die Formel I soll all diese möglichen isomeren Formen umfassen.

Als Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I kommen physiologisch verträgliche Salze in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Salze dieser Verbindungen mit anorganischen und organischen Säuren, wie Salzsäure; Salpetersäure; Phosphorsäure; mono- und bifunktionellen Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure; und Sulfonsäuren, z.B. 1,5-Naphthalin-disulfonsäure. Im Falle der N-Oxide, d.h. der Verbindungen der Formel I, worin R² 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-1-oxid, -4-oxid und -1,4-dioxid, und 5-Pyrimidinyl-1-oxid und -1,3-dioxid, kommen als Säureadditionssalze insbesondere physiologisch verträgliche Salze mit starken Säuren in Frage, wie anorganischen Säuren, z.B. Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, und Sulfonsäuren, z.B. 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I und von ihren Säureadditionssalzen ist dadurch gekennzeichnet, dass man

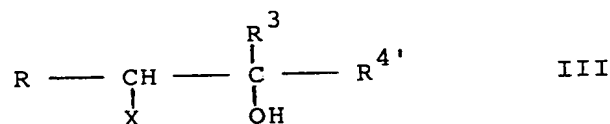
a) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy oder Aryloxy, wie oben näher definiert, R² Hydroxy und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Epoxid der allgemeinen Formel



5

worin R und R³ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen
und R^{4'} 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeutet,

10 oder einen Alkohol der allgemeinen Formel



15

worin R, R³ und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen
und X ein Halogenatom, z.B. Chlor oder Brom, einen Alkylsulfonatrest, z.B. den Methansulfonatrest, oder einen Arylsulfonatrest, z.B. den Benzolsulfonat- oder p-Toluolsulfonatrest, bedeutet,

20

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

25



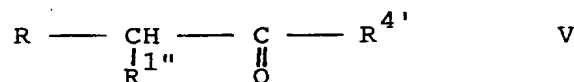
30

worin R^{1'} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy oder C₃₋₆-Alkinyloxy; oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Aryloxy, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet,

35

umsetzt,

- b) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^1 gegebenenfalls substituiertes C_{3-6} -Alkenyl, C_{3-6} -Alkynyl, C_{3-6} -Alkenylthio, C_{3-6} -Alkynylthio, Aryl- C_{1-3} -alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R^2 Hydroxy, R^3 Wasserstoff und R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Keton der allgemeinen Formel



10

worin R und $R^{4'}$ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen
und $R^{1''}$ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C_{3-6} -Alkenyl, C_{3-6} -Alkynyl, C_{3-6} -Alkenylthio oder C_{3-6} -Alkynylthio;
oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl- C_{1-3} -alkyl oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet,
reduziert,

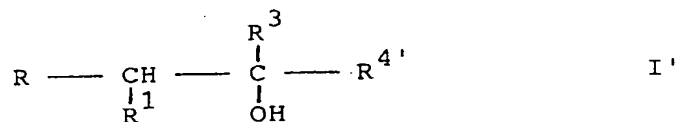
- 25 c) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^1 gegebenenfalls substituiertes C_{3-6} -Alkenyl, C_{3-6} -Alkynyl, C_{3-6} -Alkenylthio, C_{3-6} -Alkynylthio, Aryl- C_{1-3} -alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R^2 Hydroxy, R^3 C_{1-4} -Alkyl und R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Keton der allgemeinen Formel V, wie oben definiert, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



- 35 worin $R^{3'}$ C_{1-4} -Alkyl,
Y Lithium oder MgZ
und Z Halogen, insbesondere Brom oder Jod, bedeuten, umgesetzt,

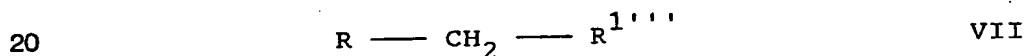
d) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^2 Chlor oder Brom und R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, einen Alkohol der allgemeinen Formel

5



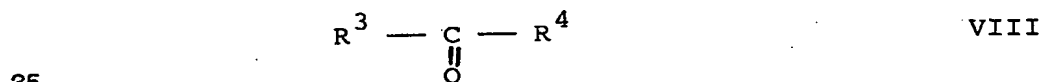
10 worin R , R^1 , R^3 und $R^{4'}$ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
mit einem Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel be-
handelt,

15 e) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^1 gegebenenfalls substituiertes C_{3-6} -Alkenylthio, C_{3-6} -Alkinylthio oder Arylthio, wie oben näher definiert, und R^2 Hydroxy bedeuten, einen Thioäther der allgemeinen Formel



20 worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt
und $R^{1'''}$ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
substituiertes C_{3-6} -Alkenylthio oder C_{3-6} -
25 Alkinylthio; oder gegebenenfalls mono-,
di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei
die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten
1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2
 C_{1-3} -Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -
30 Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
bedeutet,

mit einem Aldehyd bzw. Keton der allgemeinen Formel

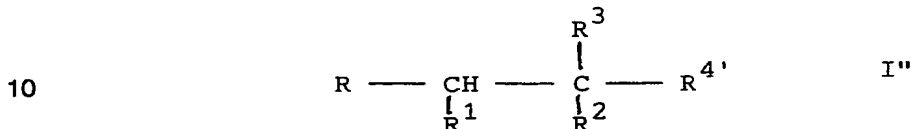


35

worin R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen
besitzen,

umsetzt, oder

- f) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^4 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeutet, ein Pyridin-, Pyrazin- bzw. Pyrimidinderivat der allgemeinen Formel



worin R, R^1 , R^2 , R^3 und $R^{4'}$ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

- 15 N-oxydiert

und erwünschtenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I durch Umsetzung mit einer Säure in das entsprechende Säureadditionssalz überführt.

20

- Bei der Verfahrensvariante a) wird zweckmässigerweise mit einem Ueberschuss der Verbindung der Formel IV und in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches gearbeitet. Im Falle der Umsetzung mit dem Epoxid der Formel II beträgt der bevorzugte Temperaturbereich 0°C bis 70°C und der bevorzugte Ueberschuss der Verbindung der Formel IV bis zu 200 Gewichtsprozent. Man arbeitet im Falle der Umsetzung mit dem Alkohol der Formel III vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Im Falle der Umsetzung des Alkohols III mit der Verbindung IV kann die letztere auch als Metallsalz, vorzugsweise als Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz, eingesetzt werden.

35

Zudem kann in beiden Fällen die Umsetzung in einem Verdünnungsmittel erfolgen. Wird ein Verdünnungsmittel benutzt, so ist dies vorzugsweise das im Ueberschuss ver-

wendete Reagens der Formel IV oder ein inertes organisches Lösungsmittel, wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff, z.B. Benzol oder Toluol; ein aliphatischer oder cyclischer Aether, z.B. Diäthyläther, Dioxan oder Tetrahydrofuran; ein
5 halogenierter aliphatischer Kohlenwasserstoff, z.B. Methylchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff; oder Dimethylformamid.

Für die Reaktion mit dem Epoxid der Formel II ist
10 oft die Zugabe einer Mineralsäure, z.B. Schwefelsäure, einer Sulfonsäure, z.B. p-Toluolsulfonsäure, oder einer Lewis-Säure, z.B. Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Bortrifluorid, von Vorteil.

Bei der Umsetzung mit dem Alkohol der Formel III resultiert eine Inversion am die Gruppen R und X tragenden Kohlenstoffatom, so dass z.B. aus einem Alkohol der Formel
15 III, eine andere enantiomere Form des Endproduktes der Formel I hergestellt werden kann als aus dem entsprechenden
20 Epoxid der Formel II.

Beispiele von in dieser Verfahrensvariante gegebenenfalls verwendeten Salzen der Verbindung der Formel IV sind Alkalimetallsalze, wie die Natrium- und Kaliumsalze, und
25 Erdalkalimetallsalze, wie die Calcium- und Magnesiumsalze.

Es erweist sich als vorteilhaft, den Alkohol der Formel III mittels Umsetzung des entsprechenden Epoxids der Formel II mit einer Alkyl- bzw. Arylsulfonsäure oder mit
30 Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff in situ herzustellen und anschliessend den resultierenden Alkohol der Formel III ohne Isolierung mit einer Verbindung der Formel IV oder einem Salz davon zum Endprodukt umzusetzen.

Die Reduktion gemäss Verfahrensvariante b) erfolgt
35 vorzugsweise mittels eines komplexen Metallhydrids, wie

Natriumborhydrid, wobei in einem protischen Verdünnungsmittel, wie einem Alkohol, z.B. Methanol oder Aethanol, bei Temperaturen um Raumtemperatur gearbeitet wird, oder Lithiumaluminiumhydrid, das in einem aprotischen Verdünnungsmittel, insbesondere einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, bei Reaktionstemperaturen zwischen 0°C und der Raumtemperatur eingesetzt wird. Als komplexe Metallhydride in geeigneten Lösungsmitteln kommen auch Lithiumborhydrid in Aethanol oder Tetrahydrofuran, Natriumborhydrid-aluminiumchlorid in einem Aether, z.B. Diglym, und Lithiumtri-(tert. butoxy)aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran in Frage. Das Keton der Formel V kann auch z.B. mittels Diboran in Tetrahydrofuran oder mittels an sich bekannter katalytischer Hydrierung zur Verbindung der Formel I reduziert werden. Die Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann aus analogen Reduktionen geläufig.

Die Verfahrensvariante c) wird zweckmässigerweise durchgeführt, indem man das Keton der Formel V mit der Verbindung der Formel VI in einem inerten Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen Lösungsmittel, wie einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, und in einem Temperaturbereich zwischen -70°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen -30°C und der Raumtemperatur, umsetzt.

Die Umsetzung des Alkohols der Formel I' nach Verfahrensvariante d) wird vorzugsweise unter Verwendung von Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid oder Phosphoroxychlorid als Chlorierungsmittel bzw. von Phosphortribromid als Bromierungsmittel durchgeführt. Bei der Durchführung wird zweckmässigerweise in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, insbesondere eines aprotischen organischen Lösungsmittels, und gegebenenfalls auch in Gegenwart einer Base gearbeitet. Zu den bevorzugten Verdünnungsmitteln gehören aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie

n-Hexan, Benzol, Toluol und Xylol; halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol; und tertiäre Amine, wie

5 Triäthylamin und Pyridin. Bevorzugte Basen sind Triäthylamin, Pyridin und Calciumcarbonat. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 0°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur. Das

10 Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel wird vorzugsweise im Ueberschuss verwendet.

Bei der Verfahrensvariante e) wird zweckmässigerweise der Thioäther der Formel VII zuerst mit einer starken Base,

15 wie einem Alkalimetallamid, z.B. Lithiumdiisopropylamid, in einem inerten Verdünnungsmittel, wie einem Kohlenwasserstoff oder einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Tetrahydrofuran, und bei einer Temperatur von ca. -20°C behandelt. Der Zusatz eines Komplexmierungsmittels, z.B.

20 Hexamethylphosphorsäuretriamid, zum Reaktionsgemisch erweist sich als vorteilhaft. Anschliessend wird der Aldehyd bzw. das Keton der Formel VIII zugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Auf diese Weise wird die Reaktion normalerweise innert kurzer Zeit beendet.

25

Bei der Verfahrensvariante f) handelt es sich um die N-Oxydation derjenigen Endprodukte der Formel I, worin R^4 die oben angegebenen Bedeutungen von $R^{4'}$ besitzt. Die Umsetzung kann zweckmässigerweise durchgeführt werden, indem

30 man die Verbindung der Formel I" mittels Wasserstoffperoxid oder einer Persäure in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittel N-oxydiert.

Im Falle der Verwendung von Wasserstoffperoxid als

35 Oxydationsmittel kommen als Verdünnungsmittel insbesondere niedrigere Alkanole, wie Methanol, Aethanol und Isopropanol, in Frage, und die N-Oxydation wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 0° und 60°C, insbesondere zwi-

schen 20° und 40°C, vorgenommen.

Als Persäuren kommen vorzugsweise Peressigsäure, Perbenzoesäure und m-Chlorperbenzoesäure in Frage, wobei bevorzugt in einem halogenierten Kohlenwasserstoff, z.B. Methylenchlorid oder Chloroform, als Verdünnungsmittel gearbeitet wird. Die N-Oxydation mit einer Persäure erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, insbesondere zwischen 0°C und der Raumtemperatur. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, dass man die N-Oxydation mit m-Chlorperbenzoesäure in Chloroform in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und der Raumtemperatur durchführt.

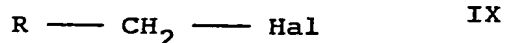
15

Zur Herstellung der Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I werden die Verbindungen I mit den gewünschten Säuren auf übliche Weise umgesetzt.

20

Die Isolierung und Reinigung der so hergestellten Verbindungen der Formel I bzw. der Säureadditionssalze können nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Die als Ausgangsmaterialien verwendbaren Epoxide der allgemeinen Formel II sind grösstenteils neu. Sie können hergestellt werden, indem man ein Halogenid der allgemeinen Formel



30

worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt und Hal Chlor, Brom oder Jod bedeutet, mit einem Aldehyd bzw. Keton der oben angegebenen allgemeinen Formel VIII, in der R⁴ die oben angegebene Bedeutung von R⁴ besitzt, und mit Dimethylsulfid in wässrigem Medium umgesetzt.

35

Diese Umsetzung wird zweckmässigerweise als Eintopfverfahren in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und einer Base durchgeführt. Vorzugsweise wird deshalb in einem wässrig-organischen System gearbeitet.

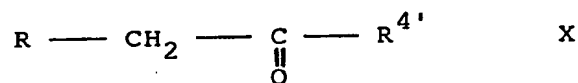
- 5 Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, Benzol und Toluol; Alkohole, wie Methanol, Aethanol und Isopropanol; und aliphatische und cyclische Aether, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan. Als Basen
10 sind wasserlösliche Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, bevorzugt. Es wird im allgemeinen zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches gearbeitet.

- 15 Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel III können z.B. durch Umsetzung eines Epoxids der Formel II mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder mit einer Alkansulfonsäure bzw. einer aromatischen Sulfonsäure analog zur Verfahrensvariante a) hergestellt werden.

20

Diejenigen Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel V, in der R^{1''} gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkynyl oder Aryl-C₁₋₃-alkyl, wie oben näher definiert, bedeutet, sind neu und können hergestellt werden, indem man

- 25 ein Keton der allgemeinen Formel



- 30 worin R und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel



35

worin R^{1'''} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl oder C₃₋₆-Alkynyl; oder gegebenenfalls im Aryl-

5 kern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
und U eine Abgangsgruppe, insbesondere Chlor, Brom oder Jod, bedeuten,
10 behandelt.

Bei der Umsetzung wird mit Vorteil das Keton der Formel X mit einer Base, wie Natriumhydrid oder Lithiumdiisopropylamid, in einem Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem
15 aprotischen organischen Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan oder Dimethylformamid, bei Reaktionstemperaturen zwischen -70°C und 50°C in ein Anion übergeführt, welches dann mit dem Alkylierungsmittel der Formel XI versetzt wird. Die Behandlung des Ketons der Formel X mit dem Alkylierungsmittel der Formel XI kann auch in einem wässrig-organischen Zwei-
20 phasensystem in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, d.h. unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse (siehe z.B. J. Dockx, Synthesis (1973), 441), erfolgen.

25 Auch die übrigen Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel V, d.h. diejenigen Ketone der Formel V, in der R^{1''} die oben angegebene Bedeutung von R^{1'''} besitzt, sind neu. Sie können dadurch hergestellt werden, dass man einen Thioäther der allgemeinen Formel VII mit einem Ester der allgemeinen Formel



worin R^{4'} die oben angegebene Bedeutung besitzt
und R⁵ C₁₋₄-Alkyl oder Phenyl bedeutet,
35 umgesetzt. Die Umsetzung wird zweckmässigerweise unter den in Zusammenhang mit der Verfahrensvariante e) oben angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei anstelle des Ketons der Formel VIII das Ester der Formel XII umgesetzt wird.

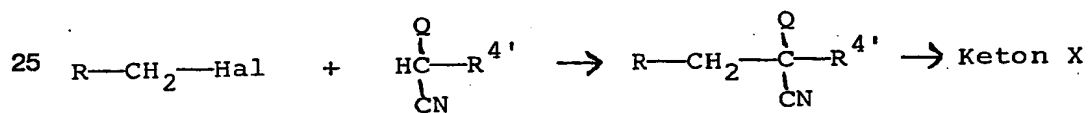
Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel V bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bei den Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel I' handelt es sich um diejenigen Verbindungen der Formel I, in der R² Hydroxy und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten. Diese Verbindungen können z.B. gemäss den Verfahrensvarianten a) bis c) und e) hergestellt werden.

Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel I" stellen ebenfalls eine Unterklasse der Verbindungen der allgemeinen Formel I dar und können z.B. gemäss den Verfahrensvarianten a) bis e) hergestellt werden.

Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formeln IV, VI bis IX, XI und XII sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden Ketone der allgemeinen Formel X sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden (siehe z.B. die deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 221 546). Besonders bevorzugt ist jedoch das folgende Verfahren:



IX

XIII

XIV

worin R, R^{4'} und Hal die oben angegebenen Bedeutungen besitzen
und Q einen disubstituierten Aminorest, z.B. Dimethylamino, Diäthylamino, Piperidino oder Morpholino, oder die Trimethylsilyloxygruppe bedeutet.

Die Umsetzung der Verbindung der Formel IX mit der Verbindung der Formel XIII kann z.B. unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse (siehe z.B. J. Dockx, Synthesis

(1973), 441) oder unter Verwendung einer Base, wie z.B. Natriumhydrid oder Lithiumdiisopropylamid, in einem inerten Lösungsmittel, wie z.B. einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan, in einem Temperaturbereich zwischen -70°C und 50°C , vorzugsweise
5 zwischen -30°C und der Raumtemperatur, und unter Ausschluss von Wasser durchgeführt werden. Die Verbindung der Formel XIII, in der Q die Trimethylsilyloxygruppe bedeutet, wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base umgesetzt. Das so
10 erhaltene Produkt der Formel XIV lässt sich hierauf durch Hydrolyse, z.B. durch konventionelle Behandlung mit einer wässrigen Säure, in das Keton der Formel X überführen. Als Säuren kommen für diesen Zweck insbesondere starke anorganische Säuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, sowie Sulfonsäuren, wie Benzolsulfon-
15 säure und p-Toluolsulfonsäure, in Frage. Die Hydrolyse wird zweckmässigerweise in einem Temperaturbereich zwischen 20°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen 80°C und 100°C , ausgeführt.

20 Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel XIII sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. aus den entsprechenden Aldehyden der Formel $\text{R}^{4'}\text{-CHO}$ [siehe z.B. E. Leete et al., J. Org. Chem. 43, 2122 (1978) und W. Lidy et al., Chem.
25 Ber. 106, 587 (1973)].

Die erfindungsgemässen Verbindungen, d.h. die Verbindungen der Formel I und deren Säureadditionssalze, besitzen fungizide Wirkung und können dementsprechend zur Bekämpfung
30 von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau Verwendung finden. Sie eignen sich insbesondere zur Hemmung des Wachstums oder zur Vernichtung von phytopathogenen Pilzen auf Pflanzenteilen, z.B. Blättern, Stengeln, Wurzeln, Knollen, Früchten oder Blüten, und auf Saatgut sowie im Erdboden und
35 sind besonders wirksam bei der Bekämpfung von Botrytis cinerea (Graufäule); von echten Mehltaupilzen, wie beispielsweise Uncinula necator (Rebenmehltau), Erysiphe cichoracearum (Gurkenmehltau), Podosphaera leucotricha (Apfelmehltau) und

Erysiphe graminis (Gerstenmehltau); von Venturia inaequalis (Apfelschorf); und von Schadpilzen der Gattungen Puccinia, Uromyces, Hemileia, Rhizoctonia, Penicillium, Septoria, Corticium, Cercospora, Helminthosporium und Alternaria.

5

Einzelne Vertreter der erfindungsgemässen Verbindungen besitzen zudem eine ausgeprägte Wirkung gegen holzzerstörende Pilze, wie z.B. Coniophora puteana und Gloeophyllum trabeum.

10

Die erfindungsgemässen Verbindungen zeichnen sich durch lokale und bzw. oder systemische Wirkung aus.

15

Die erfindungsgemässen Verbindungen wirken unter Gewächshausbedingungen bereits bei einer Konzentration von 1 mg bis 500 mg Wirksubstanz pro Liter Spritzbrühe. Im Freiland werden vorteilhaft Konzentrationen von 25 g bis 1000 g Wirkstoff der Formel I pro Hektar und Behandlung zur Anwendung gebracht. Zur Bekämpfung von samenbürtigen Pilzen im Beizverfahren werden mit Vorteil 0,05 g bis 1,5 g Wirkstoff der Formel I pro kg Samen verwendet.

20

Auch die oben erwähnten Ketone der allgemeinen Formel V sowie ihre N-Oxide sind als Fungizide wertvoll, da sie ein ähnliches Aktivitätsspektrum wie die Verbindungen der Formel I aufweisen. Diese Verbindungen können dementsprechend auch zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau eingesetzt werden, und zwar auf gleiche Weise wie die Verbindungen der Formel I. Die N-Oxide von V können durch N-Oxydation der Ketone der Formel V hergestellt werden, und zwar analog zur Verfahrensvariante f). Auch diese N-Oxide bilden einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25

30

Die erfindungsgemässen Verbindungen können zu verschiedenartigen Mitteln, z.B. Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, emulgierbaren Konzentraten und pulverförmigen Präparaten, formuliert werden. Die erfindungsgemässen fungiziden Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen

35

Formel I, wie oben definiert, oder eines Säureadditions-salzes einer solchen Verbindung sowie Formulierungshilfsstoffe enthalten. Die Mittel enthalten zweckmässigerweise zumindest einen der folgenden Formulierungshilfsstoffe:

- 5 Feste Trägerstoffe; Lösungs- bzw. Dispersionsmittel; Tenside (Netz- und Emulgiermittel); Dispergatoren (ohne Tensidwirkung); und Stabilisatoren.

- 10 Als feste Trägerstoffe kommen im wesentlichen in Frage: natürliche Mineralstoffe, wie Kaolin, Tonerden, Kieselgur, Talkum, Bentonit, Kreide, z.B. Schlammkreide, Magnesiumcarbonat, Kalkstein, Quarz, Dolomit, Attapulgit, Montmorillonit und Diatomeenerde; synthetische Mineralstoffe, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate;
- 15 organische Stoffe, wie Cellulose, Stärke, Harnstoff und Kunstharze; und Düngemittel, wie Phosphate und Nitrate, wobei solche Trägerstoffe z.B. als Granulate oder Pulver vorliegen können.

- 20 Als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Toluol, Xylol, Benzol und Alkyl-naphthaline; chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylene und Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe,
- 25 wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Erdölfraktionen; Alkohole, wie Butanol und Glykol, sowie deren Äther und Ester; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; und stark polare Lösungs- bzw. Dispersionsmittel, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und
- 30 Dimethylsulfoxid, wobei solche Lösungs- bzw. Dispersionsmittel vorzugsweise Flammpunkte von mindestens 30°C und Siedepunkte von mindestens 50°C aufweisen, und Wasser. Unter den Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln kommen auch in Frage sogenannte verflüssigte gasförmige Streckmittel oder
- 35 Trägerstoffe, die solche Produkte sind, welche bei Raumtemperatur und unter Normaldruck gasförmig sind. Beispiele solcher Produkte sind insbesondere Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Dichlordifluormethan. Im

Fälle der Benutzung von Wasser als Lösungsmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

- 5 Die Tenside (Netz- und Emulgiermittel) können nicht-ionische Verbindungen sein, wie Kondensationsprodukte von Fettsäuren, Fettalkoholen oder fettsubstituierten Phenolen mit Aethylenoxid; Fettsäureester und -äther von Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen; die Produkte, die aus Zuckern
10 oder mehrwertigen Alkoholen durch Kondensation mit Aethylenoxid erhalten werden; Blockpolymere von Aethylenoxid und Propylenoxid; oder Alkyldimethylaminoxide.

- Die Tenside können auch anionische Verbindungen darstellen, wie Seifen; Fettsulfatester, z.B. Dodecylnatriumsulfat, Octadecylnatriumsulfat und Cetyl-natriumsulfat; Alkylsulfonate, Arylsulfonate und fettaromatische Sulfonate, wie Alkylbenzolsulfonate, z.B. Calcium-dodecylbenzolsulfonat, und Butylnaphthalinsulfonate; und komplexere
20 Fettsulfonate, z.B. die Amidkondensationsprodukte von Oelsäure und N-Methyltaurin und das Natriumsulfonat von Dioctylsuccinat.

- Die Tenside können schliesslich kationische Verbindungen sein, wie Alkyldimethylbenzylammoniumchloride,
25 Dialkyldimethylammoniumchloride, Alkyltrimethylammoniumchloride und äthoxylierte quaternäre Ammoniumchloride.

- Als Dispergatoren (ohne Tensidwirkung) kommen im wesentlichen in Frage: Lignin, Natrium- und Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Natriumsalze von Maleinsäureanhydrid-Diisobutylen-Copolymeren, Natrium- und Ammoniumsalze von sulfonierten Polykondensationsprodukte aus Naphthalin und Formaldehyd, und Sulfitablaugen.

35

Als Dispergatoren, die sich insbesondere als Verdickungs- bzw. Antiabsetzmittel eignen, können z.B. Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose,

Polyvinylalkohol, Alginate, Caseinate und Blotalbumin eingesetzt werden.

Beispiele von geeigneten Stabilisatoren sind säure-
5 bindende Mittel, z.B. Epichlorhydrin, Phenylglycidäther und
Soyaepoxide; Antioxidantien, z.B. Gallussäureester und Butyl-
hydroxytoluol; UV-Absorber, z.B. substituierte Benzophenone,
Diphenylacrylnitrilsäureester und Zimtsäureester; und
10 Deaktivatoren, z.B. Salze der Aethylendiamintetraessigsäure
und Polyglykole.

Die erfindungsgemässen fungiziden Mittel können neben
den Wirkstoffen der Formel I auch andere Wirkstoffe ent-
halten, z.B. anderweitige fungizide Mittel, insektizide
15 und akarizide Mittel, Bakterizide, Pflanzenwachstumsregu-
latoren und Düngemittel. Solche Kombinationsmittel eignen
sich zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums oder zur
spezifischen Beeinflussung des Pflanzenwachstums.

20 Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemässen fungi-
ziden Mittel, je nach deren Art, zwischen 0,0001 und 95 Ge-
wichtsprozent an erfindungsgemässer Verbindung bzw. erfin-
dungsgemässen Verbindungen als Wirkstoff(en). Sie können in
einer Form vorliegen, die sich für die Lagerung und den
25 Transport eignet. In solchen Formen, z.B. emulgierbaren
Konzentraten, ist die Wirkstoffkonzentration normalerweise
im höheren Bereich der obigen Konzentrationsreihe. Diese
Formen können dann mit gleichen oder verschiedenen Formu-
lierungshilfsstoffen bis zu Wirkstoffkonzentrationen ver-
30 dünnt werden, die sich für den praktischen Gebrauch eignen,
und solche Konzentrationen liegen normalerweise im niedri-
geren Bereich der obigen Konzentrationsreihe. Emulgierbare
Konzentrate enthalten im allgemeinen 5 bis 95 Gewichtspro-
zent, vorzugsweise 25 bis 75 Gewichtsprozent, der Verbin-
35 dung bzw. Verbindungen der Formel I. Als Anwendungsformen
kommen u.a. gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen und Sus-
pensionen, die sich beispielsweise als Spritzbrühe eignen, in Frage.
In solchen Spritzbrühen können z.B. Konzentrationen zwischen

0,0001 und 20 Gewichtsprozent vorliegen. Im Ultra-Low-
Volume-Verfahren können Spritzbrühen formuliert werden,
in denen die Wirkstoffkonzentration vorzugsweise von 0,5
bis 20 Gewichtsprozent beträgt, während die im Low-Volume-
5 Verfahren und im High-Volume-Verfahren formulierten Spritz-
brühen vorzugsweise eine Wirkstoffkonzentration von 0,02
bis 1,0 bzw. 0,002 bis 0,1 Gewichtsprozent aufweisen.

Die erfindungsgemässen fungiziden Mittel können dadurch
10 hergestellt werden, dass man mindestens eine Verbindung der
allgemeinen Formel I bzw. ein Säureadditionssalz einer
solchen Verbindung mit Formulierungshilfsstoffen vermischt.

Die Herstellung der Mittel kann in bekannter Weise
15 durchgeführt werden, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffes
mit festen Trägerstoffen, durch Auflösen oder Suspendieren
in geeigneten Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, eventuell
unter Verwendung von Tensiden als Netz- oder Emulgier-
mitteln oder von Dispergatoren, durch Verdünnen bereits
20 vorbereiteter emulgierbarer Konzentrate mit Lösungs- bzw.
Dispersionsmitteln, usw.

Im Falle von pulverförmigen Mitteln kann der Wirkstoff
mit einem festen Trägerstoff vermischt werden, z.B. durch
25 Zusammenmahlen; oder man kann den festen Trägerstoff mit
einer Lösung oder Suspension des Wirkstoffs imprägnieren
und dann das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel durch Abdunsten,
Erhitzen oder durch Absaugen unter vermindertem Druck ent-
fernen. Durch Zusatz von Tensiden bzw. Dispergatoren kann
30 man solche pulverförmige Mittel mit Wasser leicht benetz-
bar machen, so dass sie in wässrige Suspensionen, die sich
z.B. als Spritzmittel eignen, übergeführt werden können.

Die erfindungsgemässen Verbindungen können auch mit
35 einem Tensid und einem festen Trägerstoff zur Bildung eines
netzbaren Pulvers vermischt werden, welches in Wasser dis-
pergierbar ist, oder sie können mit einem festen vorgranu-
lierten Trägerstoff zur Bildung eines granulatförmigen

Produktes vermischt werden.

Wenn gewünscht, kann eine erfindungsgemässe Verbindung
in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie
5 beispielsweise einem alicyclischen Keton, gelöst werden,
das zweckmässigerweise gelöste Emulgiermittel enthält, so
dass die Lösung bei Zugabe zu Wasser selbstemulgierend
wirkt. Andernfalls kann der Wirkstoff mit einem Emulgier-
mittel vermischt und das Gemisch dann mit Wasser auf die
10 gewünschte Konzentration verdünnt werden. Zudem kann der
Wirkstoff in einem Lösungsmittel gelöst und danach mit einem
Emulgiermittel gemischt werden. Ein solches Gemisch kann
ebenfalls mit Wasser auf die gewünschte Konzentration ver-
dünnt werden. Auf diese Weise erhält man emulgierbare Kon-
15 zentrate bzw. gebrauchsfertige Emulsionen.

Die Verwendung der erfindungsgemässen Mittel kann nach
den im Pflanzenschutz bzw. in der Landwirtschaft üblichen
Applikationsmethoden erfolgen. Das erfindungsgemässe Ver-
20 fahren zur Bekämpfung von Fungi ist dadurch gekennzeichnet,
dass man das zu schützende Gut, z.B. Pflanzen, Pflanzen-
teile bzw. Samen, mit einer wirksamen Menge einer erfin-
dungsgemässen Verbindung bzw. eines erfindungsgemässen
Mittels behandelt.

25

Die nachstehenden Beispiele illustrieren die Erfindung.

30

35

I. Herstellung der Wirkstoff der Formel I:

Beispiel 1

- 5 3 g 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on
werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 0,5 g Natriumbor-
hydrid versetzt. Nach einstündiger Reaktionszeit bei Raum-
temperatur wird das Reaktionsgemisch etwas eingeengt, auf
Eiswasser gegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Die
10 organische Phase wird gewaschen, über wasserfreiem Natrium-
sulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem
Druck entfernt. Man erhält α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-
pyridylmethanol als schwach bräunliches Oel.
- 15 Auf analoge Weise erhält man:
- aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-propanon
durch Reduktion mit Natriumborhydrid das 2-(2,4-Dichlor-
phenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-propanol, Smp. 65-67°C;
- 20 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1-(3-pyridyl)-4-
penten-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das
 α -[2,4-Dichlor- α -(2-methallyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol
als gelbliches Oel;
- 25 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-pentin-1-on
durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -
(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol als gelbliches Oel;
- 30 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-phenyl-1-(3-pyridyl)-1-
propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[α -
(2,4-Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol, Smp.
120-122°C;
- 35 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(2-pyrazinyl)-4-penten-1-on
durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -(α -Allyl-2,4-
dichlorbenzyl)-2-pyrazinylmethanol als gelbliches Oel;

- aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(5-pyrimidinyl)-4-pentin-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -(2-propinyl)-benzyl]-5-pyrimidinylmethanol, Smp. 138-140°C;
5. aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-phenylthio-1-(3-pyridyl)-äthanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -phenylthio-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 119-121°C;
10. aus 4,5-Dibrom-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[α -(2,3-Dibromallyl)-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 108-114°C;
15. aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-1-(3-pyridyl)-4-hexen-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -(3-methyl-2-butenyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 97-100°C;
20. aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(p-nitrophenyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-p-nitrophenäthyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 164-165°C;
25. aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanol, Smp. 112-114°C;
30. aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-furyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 132-133°C;
35. und aus einem 4:1-Gemisch von 4- und 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid ein 4:1-Gemisch von α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3- und 4-chlor-3-butenyl]-3-pyridylmethanol als gelbliche

amorphe Substanz.

Beispiel 2

- 5 Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (aus 3,2 g Diisopropylamin und einer äquivalenten Menge n-Butyllithium) in 7,1 g Hexamethylphosphorsäuretriamid und 350 ml Tetrahydrofuran bei -20°C tropft man langsam 8 g 2,4-Dichlor- α -(4-chlorphenylthio)-toluol, gelöst in wenig Tetrahydro-
- 10 furan, zu und lässt 1 Stunde bei dieser Temperatur rühren. Dann tropft man 2,54 g 3-Pyridincarbaldehyd, verdünnt mit wenig Tetrahydrofuran, zu und lässt die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf Raumtemperatur ansteigen. Es wird mit wenig Wasser versetzt und etwas eingeengt. An-
- 15 schliessend giesst man das Reaktionsgemisch auf Eiswasser, extrahiert mit Aethylacetat, trocknet die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit n-Hexan/Aethylacetat (1:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält
- 20 hellgelbe Kristalle von α -[2,4-Dichlor- α -(4-chlorphenylthio)-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 140-141°C.

- Auf analoge Weise erhält man aus 2,4-Dichlor- α -(2-pyridylthio)-toluol und 3-Pyridincarbaldehyd bräunliche
- 25 Kristalle von α -[2,4-Dichlor- α -(2-pyridylthio)-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 121-123°C.

Beispiel 3

- 30 Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (hergestellt aus 0,62 g Magnesiumspänen und 3,8 g Methyljodid) in 70 ml Diäthyläther werden 6,0 g 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on, verdünnt mit 20 ml Diäthyläther, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten bei Raum-
- 35 temperatur wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung versetzt, mit Wasser verdünnt und anschliessend mit Diäthyläther extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem Natriumsulfat wird

das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält das α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -methyl-3-pyridylmethanol als rotbraune amorphe Substanz.

5 Auf analoge Weise erhält man:

aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on und Aethylmagnesiumbromid das α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -äthyl-3-pyridylmethanol, Smp. 105-110°C;

10

aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-furyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon und Methylmagnesiumjodid das α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol als amorphe rötliche Substanz;

15

aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon und Methylmagnesiumjodid das 3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-2-(3-pyridyl)-2-butanol als amorphe orange Substanz;

20

und aus einem 4:1-Gemisch von 4- und 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on mit Methylmagnesiumjodid ein 4:1-Gemisch von α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3- und 4-chlor-3-butenyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol als amorphe

25

gelbliche Substanz mit Schmelzbereich von 123-152°C.

Beispiel 4

4 g α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol
30 werden mit 20 ml Phosphoroxychlorid während 1 Stunde bei 90°C gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, mit Sodalösung basisch gestellt und mit Diäthyläther extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter
35 vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Produkt an Kieselgel mit n-Hexan/Aethylacetat (3:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält das 3-[1-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-pentenyl]-pyridin als gelbliches Öl.

Beispiel 5

1,5 g 3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-2-(3-pyridyl)-2-butanol, gelöst in 20 ml Chloroform, werden mit 1,5 g
5 3-Chlorperbenzoesäure versetzt und während 18 Stunden bei
4°C aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser und
Chloroform versetzt, die organische Phase mit wässriger
Kaliumcarbonatlösung gewaschen, anschliessend über wasser-
freiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck
10 eingeengt. Man erhält das α -[2,4-Dichlor- α -(2-thenyl)-
benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol-1-oxid, das aus n-Hexan/
Aethylacetat umkristallisiert. Smp. 95°C (unter Zer-
setzung).

15 II. Herstellung der Ausgangsmaterialien:

Beispiel 6

Eine Lösung von 25 g 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-
20 keton in 120 ml Dimethylformamid wird bei 0°C portionen-
weise mit 4 g Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Oel) ver-
setzt. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur werden 13,6 g
Allylbromid zugefügt, und es wird weitere 3 Stunden bei
Raumtemperatur gerührt. Dann wird auf Wasser gegossen, mit
25 Diäthyläther extrahiert, die organische Phase gewaschen und
über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschliessend
eingeengt. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Aethyl-
acetat erhält man 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-
penten-1-on als Oel.

30

Auf analoge Weise erhält man:

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 3-Picolyl-
chlorid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-
35 propanon als Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und β -Methallyl-
chlorid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1-(3-pyridyl)-

4-penten-1-on als bräunliches Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und Propargyl-
bromid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-pentin-1-on
5 als bräunliches Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und Benzyl-
bromid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-phenyl-1-(3-pyridyl)-1-
propanon als bräunliches Oel;

10

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 2-Brom-
methylthiophen das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-
(3-pyridyl)-1-propanon als rötliches Oel;

15

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und p-Nitro-
benzylchlorid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(p-nitrophenyl)-
1-(3-pyridyl)-1-propanon als rötliches Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 1-Brom-3-
20 methyl-2-buten das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-1-(3-
pyridyl)-4-hexen-1-on als orangefarbenes Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 1,2,3-
Tribrom-propen das 4,5-Dibrom-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-
25 (3-pyridyl)-4-penten-1-on Smp. 76-83°C;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 3-Brom-
2-chlor-1-propen, das mit ca. 20% 3-Brom-1-chlor-1-propen
verunreinigt war, ein 4:1-Gemisch von 4- und 5-Chlor-2-
30 (2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on als orange-
farbenes Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 2-Fur-
furylchlorid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-furyl)-1-
35 (3-pyridyl)-1-propanon als Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(2-pyrazinyl)-keton und Allyl-
bromid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(2-pyrazinyl)-4-penten-

1-on als bräunliches Oel;

und aus 2,4-Dichlorbenzyl-(5-pyrimidinyl)-keton und Propargylbromid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(5-pyrimidinyl)-
5 4-pentin-1-on als Oel.

Die dabei als Ausgangsmaterialien dienenden neuen Ketone können wie folgt hergestellt werden:

10 Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (aus 5,4 g Diisopropylamin und einer äquivalenten Menge n-Butyllithium) in 50 ml Tetrahydrofuran bei -70° wird eine Lösung von 10 g α -(Trimethylsilyloxy)- α -(2-pyrazinyl)-acetonitril (aus 2-Pyrazincarbaldehyd und Trimethylsilylcyanid) in 30 ml
15 Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 1 Stunde gibt man bei gleicher Temperatur 9,4 g 2,4-Dichlorbenzylchlorid, verdünnt mit 10 ml Tetrahydrofuran, zu und lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Anschliessend fügt man 125 ml 2n-Salzsäure zu und lässt 10 Stunden bei Raumtemperatur
20 reagieren. Dann wird basisch gestellt, mit Aethylacetat extrahiert, eingeengt und das Rohprodukt an Kieselgel mit n-Hexan/Aethylacetat (2:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält 2,4-Dichlorbenzyl-(2-pyrazinyl)-keton, Smp. $109-111^{\circ}\text{C}$.

25

Auf analoge Weise erhält man aus α -(Trimethylsilyloxy)- α -(5-pyrimidinyl)-acetonitril und 2,4-Dichlorbenzylchlorid das 2,4-Dichlorbenzyl-(5-pyrimidinyl)-keton, Smp. $135-140^{\circ}\text{C}$.

30

Beispiel 7

Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (aus 7,67 g Diisopropylamin und einer äquivalenten Menge n-Butyllithium) in 61,9 g Hexamethylphosphorsäuretriamid und 400 ml
35 Tetrahydrofuran bei -10°C tropft man 17 g 2,4-Dichlor- α -phenylthio-toluol, gelöst in wenig Tetrahydrofuran, zu. Man lässt 1 Stunde rühren, fügt 4,33 g Nicotinsäuremethylester zu und lässt dann 1 Stunde bei Raumtemperatur rühren.

Nach Zufügen von wenig Wasser wird unter vermindertem Druck eingeeengt, auf Eiswasser gegossen und mit Aethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird
 5 an Kieselgel mit n-Hexan/Aethylacetat (1:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-phenylthio-1-(3-pyridyl)-äthanon als bräunliches Öl.

III. Formulierungsbeispiele:

10

Beispiel 8

1. Spritzpulver (für flüssige oder unter 75°C schmelzende Wirkstoffe)

15

	<u>Gewichtsteile</u>
Wirkstoff der Formel I bzw. V	50
Hydratisierte Kieselsäure	37
Kaolin	5
20 Alkylphenoläthoxylat	4
Natrium-polynaphthalinsulfonat	<u>4</u>
	100

Der flüssige oder geschmolzene Wirkstoff wird auf die
 25 Kieselsäure aufgezogen, die übrigen Komponenten zuge-
 mischt und das Ganze in einer geeigneten Mühle feingemahlen.

2. Spritzpulver (für feste, über 75°C schmelzende Wirkstoffe)

30

	<u>Gewichtsteile</u>
Wirkstoff der Formel I bzw. V	50
Hydratisierte Kieselsäure	5
Kaolin	42
35 Natrium-laurylsulfat	1
Natrium-lignosulfonat	<u>2</u>
	100

Die Komponenten werden miteinander vermischt, und das Ganze wird dann in einer geeigneten Mühle feingemahlen.

Beispiel 9

5

Emulgierbares Konzentrat (für bei 20-25°C flüssige Wirkstoffe)

		<u>Gewichtsteile</u>
10	Wirkstoff der Formel I bzw. V	500
	Ricinusöl-äthoxylat	100
	Calcium-dodecylbenzolsulfonat	25
	Gemisch von C ₁₀ -Alkylbenzolen	ad 1000 Vol.-Teile

15 Die Komponenten werden miteinander vermischt, bis eine klare Lösung entsteht.

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

5



10

worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder 1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind, R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkynyl, C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkynyloxy, C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkynylthio; oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, R² Hydroxy, Chlor oder Brom, R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeuten, und deren Säureadditionssalze.

25

30

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R 2,4-Dichlor-phenyl bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes

5 C₃₋₆-Alkenyl oder C₃₋₆-Alkynyl, oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R³ Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

10 5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeutet.

6. α-(α-Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol.

15 7. α-[2,4-Dichlor-α-(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol.

8. α-[α-(2,4-Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol.

20 9. α-(2,4-Dichlor-α-phenylthio-benzyl)-3-pyridylmethanol.

10. Eine Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus:

25 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-propanol,
α-[2,4-Dichlor-α-(2-methallyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

30 α-(α-Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-2-pyrazinylmethanol,
α-[2,4-Dichlor-α-(2-propinyl)-benzyl]-5-pyrimidinylmethanol,

α-[2,4-Dichlor-α-(4-chlorphenylthio)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

35 α-[2,4-Dichlor-α-(2-pyridylthio)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

α-[α-(2,3-Dibromallyl)-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethanol,

2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-

propanol,
 α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]-3-pyridylmethanol
 und

3-[1-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-pentenyl]-pyridin.

5

11. Eine Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus:

α -[2,4-Dichlor- α -(3-methyl-2-butenyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

10 α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-p-nitrophenäthyl]-3-pyridylmethanol,

α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-chlor-3-butenyl]-3-pyridylmethanol,

15 α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-4-chlor-3-butenyl]-3-pyridylmethanol,

α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -methyl-3-pyridylmethanol,

α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -äthyl-3-pyridylmethanol,

20 α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol,

3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-2-(3-pyridyl)-2-butanol,

25 α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-chlor-3-butenyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol,

α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-4-chlor-3-butenyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol und

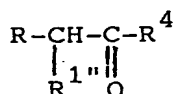
α -[2,4-Dichlor- α -(2-thenyl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol-1-oxid.

30

12. Verbindungen nach Anspruch 1 als fungizide Wirkstoffe.

13. Verbindungen der allgemeinen Formel

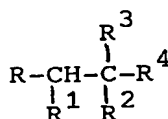
35



5 worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder
1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder 1 oder 2
Trifluormethylgruppen sind,
R¹" gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl,
C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio;
oder gegebenenfalls im Arylkern mono-,
10 di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl
oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen
und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
15 eine Nitrogruppe sind,
und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl,
2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid,
2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl,
5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-
20 1,3-dioxid bedeuten.

14. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es
eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allge-
meinen Formel

25



I

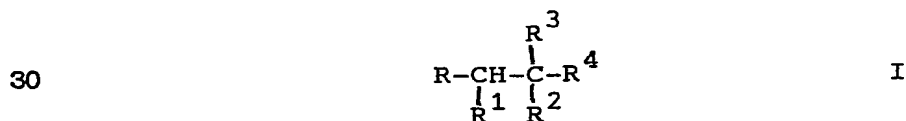
30 worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/
oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,
35 R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl,
C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy, C₃₋₆-
Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder

- gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
- 5 R² Hydroxy, Chlor oder Brom,
 R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl
10 und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeuten,
- 15 oder eines Säureadditionssalzes einer solchen Verbindung, sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

15. Fungizides Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von α-(α-Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol oder α-[2,4-Dichlor-α-(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol oder α-[α-(2,4-Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol oder α-(2,4-Dichlor-α-phenylthio-benzyl)-3-pyridylmethanol sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

25

16. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



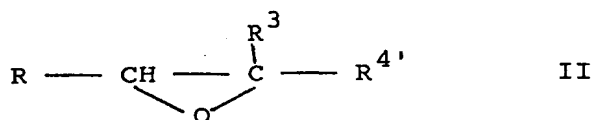
35 worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder 1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,

 R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen

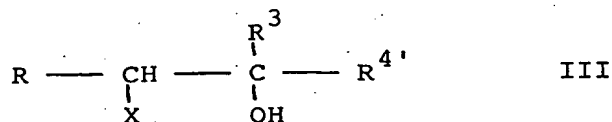
substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkynyl,
C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkynyloxy, C₃₋₆-
Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkynylthio; oder
gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder
5 trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy
oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen
und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
10 eine Nitrogruppe sind,
R² Hydroxy, Chlor oder Brom,
R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl
und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl,
2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid,
15 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl,
5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-
1,3-dioxid bedeuten,

und von ihren Säureadditionssalzen, dadurch gekennzeichnet,
dass man

20 a) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-
Alkynyloxy oder Aryloxy, wie oben näher definiert, R²
Hydroxy und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl be-
25 deuten, ein Epoxid der allgemeinen Formel



30 worin R und R³ die oben angegebenen Bedeutungen
besitzen
und R^{4'} 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl
bedeutet,
35 oder einen Alkohol der allgemeinen Formel



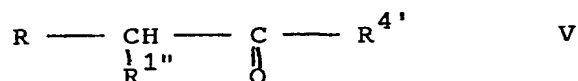
worin R , R^3 und $R^{4'}$ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen
und X ein Halogenatom, einen Alkylsulfonatrest oder einen Arylsulfonatrest bedeutet,
5 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



10 worin $R^{1'}$ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C_{3-6} -Alkenyloxy oder C_{3-6} -Alkinyloxy; oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Aryloxy, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
15 bedeutet,

umsetzt,

20 b) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^1 gegebenenfalls substituiertes C_{3-6} -Alkenyl, C_{3-6} -Alkynyl, C_{3-6} -Alkenylthio, C_{3-6} -Alkynylthio, Aryl- C_{1-3} -alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R^2 Hydroxy, R^3 Wasserstoff und R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl be-
25 deuten, ein Keton der allgemeinen Formel



30 worin R und $R^{4'}$ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen
und $R^{1''}$ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C_{3-6} -Alkenyl, C_{3-6} -Alkynyl, C_{3-6} -Alkenylthio oder C_{3-6} -Alkynylthio;
35 oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl- C_{1-3} -alkyl oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-

atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen
und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/
oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet,

reduziert,

5

c) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkynyl,
C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkynylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder
Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ C₁₋₄-
10 Alkyl und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl be-
deuten, ein Keton der allgemeinen Formel V, wie oben de-
finiert, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



VI

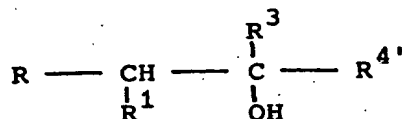
15

worin R^{3'} C₁₋₄-Alkyl,
Y Lithium oder MgZ
und Z Halogen bedeuten,
umsetzt,

20

d) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
R² Chlor oder Brom und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder
5-Pyrimidinyl bedeuten, einen Alkohol der allgemeinen
Formel

25



I'

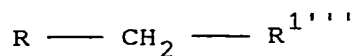
30

worin R, R¹, R³ und R^{4'} die oben angegebenen Be-
deutungen besitzen,

mit einem Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel be-
handelt,

35

e) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-
Alkynylthio oder Arylthio, wie oben näher definiert, und
R² Hydroxy bedeuten, einen Thioäther der allgemeinen Formel



VII

5 worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt
und R^{1''} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
substituiertes C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-
Alkinylthio; oder gegebenenfalls mono-,
di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei
die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten
1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2
10 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-
Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
bedeutet,

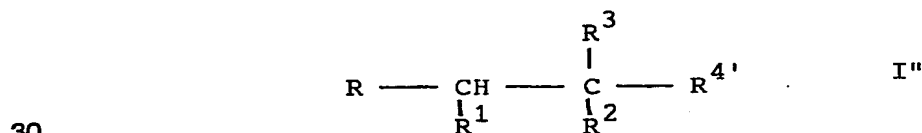
mit einem Aldehyd bzw. Keton der allgemeinen Formel



VIII

worin R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen
besitzen,
20 umsetzt, oder

f) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
R⁴ 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-
oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder
25 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeutet, ein Pyridin-, Pyrazin-
bzw. Pyrimidinderivat der allgemeinen Formel



worin R, R¹, R², R³ und R^{4'} die oben angegebenen
Bedeutungen besitzen,

N-oxydiert

35 und erwünschtenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I
mit einer Säure zur Herstellung des entsprechenden Säure-
additionssalzes umsetzt.

17. Verfahren zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Gut mit einer wirksamen Menge einer der in den Ansprüchen 1 bis 11 genannten Verbindungen bzw.
5 eines in Anspruch 14 oder 15 genannten Mittels behandelt.

18. Verwendung einer der in den Ansprüchen 1 bis 11 genannten Verbindungen bzw. eines in Anspruch 14 oder 15 genannten Mittels zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau.
10

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel



10 worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder 1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,

15 R^1 gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy, C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder

20 gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder

25 eine Nitrogruppe sind,

R^2 Hydroxy, Chlor oder Brom,

R^3 Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl

30 und R^4 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeuten,

oder eines Säureadditionssalzes einer solchen Verbindung, sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

2. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, worin R 2,4-Dichlorphenyl bedeutet.

3. Fungizides Mittel nach Anspruch 1 oder 2, worin
R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes
C₃₋₆-Alkenyl oder C₃₋₆-Alkynyl, oder gegebenenfalls mono-,
di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei die gegebenen-
5 falls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder
1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxy-
gruppen und/oder eine Nitrogruppe sind.

4. Fungizides Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
10 worin R³ Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

5. Fungizides Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
worin R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl be-
deutet.

15

6. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, dass es eine wirksame Menge von α -(α -Allyl-2,4-
dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol oder α -[2,4-Dichlor- α -
(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol oder α -[α -(2,4-
20 Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol oder α -(2,4-
Dichlor- α -phenylthio-benzyl)-3-pyridylmethanol sowie Formu-
lierungshilfsstoffe enthält.

7. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
25 zeichnet, dass es eine wirksame Menge einer Verbindung
ausgewählt aus:

2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-propanol,
 α -[2,4-Dichlor- α -(2-methallyl)-benzyl]-3-pyridyl-
30 methanol,
 α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-2-pyrazinylmethanol,
 α -[2,4-Dichlor- α -(2-propinyl)-benzyl]-5-pyrimidinyl-
methanol,
 α -[2,4-Dichlor- α -(4-chlorphenylthio)-benzyl]-3-
35 pyridylmethanol,
 α -[2,4-Dichlor- α -(2-pyridylthio)-benzyl]-3-pyridyl-
methanol,
 α -[α -(2,3-Dibromallyl)-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridyl-

methanol,

2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanol,

5 α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]-3-pyridylmethanol
und

3-[1-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-pentenyl]-pyridin,
sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

8. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 zeichnet, dass es eine wirksame Menge einer Verbindung
ausgewählt aus:

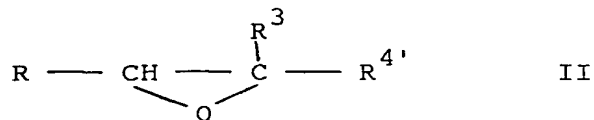
α -[2,4-Dichlor- α -(3-methyl-2-butenyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol,
15 α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-p-nitrophenäthyl]-3-pyridylmethanol,
 α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-chlor-3-butenyl]-3-pyridylmethanol,
 α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-4-chlor-3-butenyl]-3-pyridyl-
20 methanol,
 α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -methyl-3-pyridylmethanol,
 α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -äthyl-3-pyridylmethanol,
25 α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol,
3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-2-(3-pyridyl)-2-butanol,
 α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-chlor-3-butenyl]- α -methyl-
30 3-pyridylmethanol,
 α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-4-chlor-3-butenyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol und
 α -[2,4-Dichlor- α -(2-thienyl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol-1-oxid,
35 sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



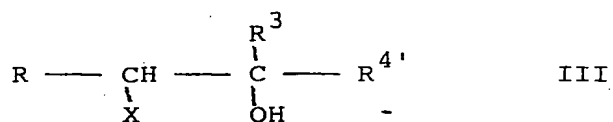
worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder 1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind, R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkynyl, C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy, C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkynylthio; oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, R² Hydroxy, Chlor oder Brom, R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeuten, und von ihren Säureadditionssalzen, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy oder Aryloxy, wie oben näher definiert, R² Hydroxy und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Epoxid der allgemeinen Formel



5 worin R und R³ die oben angegebenen Bedeutungen
 besitzen
 und R^{4'} 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl
 bedeutet,
oder einen Alkohol der allgemeinen Formel

10



15 worin R, R³ und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen
 besitzen
 und X ein Halogenatom, einen Alkylsulfonatrest
 oder einen Arylsulfonatrest bedeutet,
mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

20

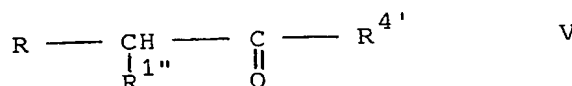


25 worin R^{1'} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
 substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy oder C₃₋₆-
 Alkinyloxy; oder gegebenenfalls mono-, di-
 oder trisubstituiertes Aryloxy, wobei die
 gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1
 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-
 Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxy-
30 gruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
 bedeutet,

umsetzt,

35 b) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkynyl,
 C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkynylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder
 Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ Wasser-
 stoff und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl be-

deuten, ein Keton der allgemeinen Formel



5

worin R und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

und R^{1''} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet,

10

15

reduziert,

- 20 c) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkinylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ C₁₋₄-Alkyl und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Keton der allgemeinen Formel V, wie oben definiert, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

25

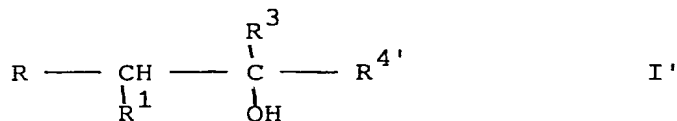


30

worin R^{3'} C₁₋₄-Alkyl,
Y Lithium oder MgZ
und Z Halogen bedeuten,

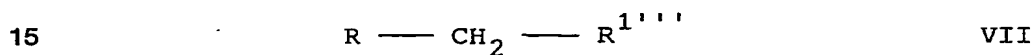
umsetzt,

- 35 d) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² Chlor oder Brom und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, einen Alkohol der allgemeinen Formel



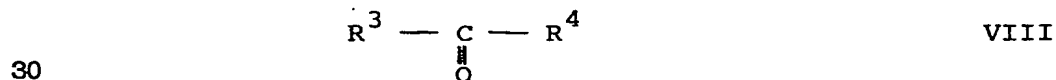
5 worin R, R¹, R³ und R⁴ die oben angegebenen Be-
 deutungen besitzen,
mit einem Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel be-
handelt;

10 e) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^1 gegebenenfalls substituiertes C_{3-6} -Alkenylthio, C_{3-6} -Alkinylthio oder Arylthio, wie oben näher definiert, und R^2 Hydroxy bedeuten, einen Thioäther der allgemeinen Formel



20 worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt
und R^{1''} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
substituiertes C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-
Alkinylthio; oder gegebenenfalls mono-,
di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei
die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten
1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2
C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-
25 Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
bedeutet.

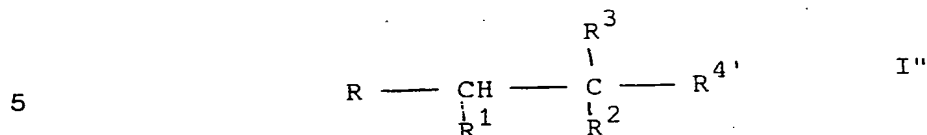
mit einem Aldehyd bzw. Keton der allgemeinen Formel



worin R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
umsetzt, oder

f) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^4 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder

5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeutet, ein Pyridin-, Pyrazin- bzw. Pyrimidinderivat der allgemeinen Formel



worin R, R¹, R², R³ und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

10 N-oxydiert

und erwünschtenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I mit einer Säure zur Herstellung des entsprechenden Säureadditionssalzes umgesetzt.

15

10. Verfahren zur Herstellung eines fungiziden Mittels, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine der in Anspruch 1 genannten Verbindungen mit Formulierungshilfsstoffen vermischt.

20

11. Verfahren zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Gut mit einer wirksamen Menge einer bzw. eines der in den Ansprüchen 1 bis 8 genannten Verbindungen bzw. Mittel behandelt.

25

12. Verwendung einer bzw. eines der in den Ansprüchen 1 bis 8 genannten Verbindungen bzw. Mittel zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

30

35

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.